





See English Equivalent US 5,948,469

**SILICONE RUBBER POWDERY ARTICLE AND PRODUCTION THEREOF**

**Patent number:** JP4348143  
**Publication date:** 1992-12-03  
**Inventor:** SAKUMA ATSUSHI; MORITA YOSHIJI  
**Applicant:** DOW CORNING TORAY SILICONE  
**Classification:**  
- international: C08K9/02; C08L101/00  
- european: C08J3/215  
**Application number:** JP19910151099 19910527  
**Priority number(s):** JP19910151099 19910527

**Also published as:**

 EP0516057 (A1)  
 US5948469 (A1)  
 BR9201981 (A)  
 EP0516057 (B1)

**Report a data error here**

**Abstract of JP4348143**

**PURPOSE:** To produce a silicone rubber powdery article having a surface coated with metal oxide fine particles and, e.g. suitable as additive for modifying physical characteristics of an organic resin.  
**CONSTITUTION:** A silicone rubber powdery article with 0.1-200µm average particle diameter having a surface coated with metal oxide fine particles and production thereof.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-348143

(43)公開日 平成4年(1992)12月3日

| (51)IntCl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号   | F I | 技術表示箇所 |
|-------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 K 9/02            | K C N | 7167-4 J |     |        |
| C 0 8 L 101/00          | L T A | 7167-4 J |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

|          |                 |         |  |
|----------|-----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平3-151099     | (71)出願人 | 000110077<br>東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会<br>社<br>東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号 |
| (22)出願日  | 平成3年(1991)5月27日 | (72)発明者 | 佐久間 厚<br>千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ<br>コーニング・シリコーン株式会社研究開発<br>本部内   |
|          |                 | (72)発明者 | 森田 好次<br>千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ<br>コーニング・シリコーン株式会社研究開発<br>本部内   |

(54)【発明の名称】 シリコーンゴム粉状物およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 表面が金属酸化物微粒子で被覆されたシリコーンゴム粉状物であり、例えば有機樹脂の物理特性改質用添加剤として好適なシリコーンゴム粉状物およびその製造方法を提供する。

【構成】 平均粒子径 0.1~200 $\mu$ mのシリコーンゴム粉状物の表面が金属酸化物微粒子により被覆されているシリコーンゴム粉状物およびその製造方法

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径 0.1～200  $\mu\text{m}$ のシリコンゴム粉状物の表面が金属酸化物微粒子により被覆されているシリコンゴム粉状物。

【請求項2】 (A)平均粒子径 0.1～200  $\mu\text{m}$ のシリコンゴム粉状物の水分散液と(B)金属酸化物ゾルとを混合し、次いで、該混合物から水分を揮発除去することを特徴とする、請求項1記載のシリコンゴム粉状物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、シリコンゴム粉状物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 シリコンゴム粉状物、シリコンゴム粉状物の水分散液およびこれらの製造方法は知られている(特開昭63-77942号公報、特開昭64-70558号公報、特開昭63-309565号公報参照)。また、シリコンゴム粉状物が各種有機樹脂の物理特性改質用添加剤として有用であることも知られている。ところが、これら従来の製造方法で得られたシリコンゴム粉状物は、粉状物同士が相互に合体し凝集し易いものであった。そのため、シリコンゴム粉状物本来の特性を発揮し得ないことがあり、その用途が限られていた。例えば、これらの方法で得られたシリコンゴム粉状物は、凝集し易く分散性に劣り他の異質の有機樹脂中に均一に分散できないことがありその特性を十分発揮できないことがあった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、上記問題点を解消すべく鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。本発明の目的は、表面が金属酸化物微粒子で被覆されたシリコンゴム粉状物であり、例えば有機樹脂の物理特性改質用添加剤として好適なシリコンゴム粉状物およびその製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段およびその作用】 上記目的は、平均粒子径 0.1～200  $\mu\text{m}$ のシリコンゴム粉状物の表面が金属酸化物微粒子により被覆されているシリコンゴム粉状物および(A)平均粒子径 0.1～200  $\mu\text{m}$ のシリコンゴム粉状物の水分散液と(B)金属酸化物ゾルとを混合し、次いで、該混合物から水分を揮発除去することを特徴とする、上記シリコンゴム粉状物の製造方法によって達成される。

【0005】 これを説明すると、本発明のシリコンゴム粉状物は、平均粒子径 0.1～200  $\mu\text{m}$ のシリコンゴム粉状物の表面が金属酸化物微粒子により被覆されてなるシリコンゴム粉状物であるが、このようなシリコンゴム粉状物を構成するシリコンゴムとしては、従来公知のシリコンゴムが使用できる。このようなシ

リコンゴムとしては、アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンと有機過酸化物とを主成分とし、必要に応じて補強性充填剤を配合した有機過酸化物硬化型シリコンゴム組成物を硬化させたもの、ケイ素原子結合アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンとケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンと白金系化合物とを主成分とし、必要に応じて補強性充填剤を配合した付加反応硬化型シリコンゴム組成物を硬化させたもの、分子鎖両末端にシラノール基を有するジオルガノポリシロキサンとケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンと有機錫化合物とを主成分とし、必要に応じて補強性充填剤を配合した縮合反応硬化型シリコンゴム組成物を硬化させたもの、分子鎖両末端にシラノール基を有するジオルガノポリシロキサンと加水分解性のオルガノシラン類と有機錫化合物とかチタン酸エステル類とを主成分とし、必要に応じて補強性充填剤を配合した縮合反応硬化型シリコンゴム組成物を硬化したものが挙げられる。本発明においては、後2者、すなわち付加反応硬化型シリコンゴム組成物または縮合反応硬化型シリコンゴム組成物を硬化させたものが製造し易く取扱い易いので好ましい。

【0006】 このようなシリコンゴムから構成されるシリコンゴム粉状物の粒子径は平均粒子径が0.1～200  $\mu\text{m}$ であり、好ましくは0.5～80  $\mu\text{m}$ である。これは平均粒子径が0.1  $\mu\text{m}$ 未満になると金属酸化物がシリコンゴム粉状物の表面に均一に被覆せず、それ自体が造粒するからである。一方、200  $\mu\text{m}$ を越えるとその平均粒子径が大きすぎて、例えば、有機樹脂の物理特性改質用添加剤として利用ができなくなるからである。

【0007】 また、金属酸化物微粒子としては、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化アンチモンからなる微粒子が例示される。この金属酸化物の粒子径は、上記シリコンゴム粉状物の表面を被覆するのに十分な大きさであり、被覆するシリコンゴム粉状物の粒子径の1/10以下の大きさのものが使用され、通常は、平均粒子径が0.001～0.1  $\mu\text{m}$ の範囲内にあるものが使用される。

【0008】 次に、本発明の粉状物の製造法について説明する。本発明の製造方法に使用される(A)成分は平均粒子径0.1～200  $\mu\text{m}$ であるシリコンゴム粉状物が水の中に分散したものであり、このような組成物としては上記したと同様な従来公知のシリコンゴム組成物が使用できる。本発明においては、後2者、すなわち付加反応硬化型シリコンゴム組成物または縮合反応硬化型シリコンゴム組成物を硬化させたものが製造し易く取扱い易いので好ましい。

【0009】 (A)成分のシリコンゴム粉状物の水分散液は数多くの方法によって得られるが、その製造方法の具体例を示せば、例えば、次のような方法が挙げられ

る。

(1) ビニル基に代表されるアルケニル基を1分子中に少なくとも2個含有するオルガノポリシロキサンとケイ素原子に結合する水素原子を1分子中に少なくとも2個含有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンと白金系化合物触媒からなる付加反応硬化型シリコーンゴム組成物を水自体もしくは界面活性剤を含む水の中に入れ、該水自体もしくは界面活性剤を含む水を攪拌することにより、前記シリコーンゴム組成物を粒状に分散させた後に、加熱するかそのま放置して硬化させることによって得られる。

(2) また、分子鎖両末端に水酸基を2個含有するジオルガノポリシロキサンとケイ素原子に結合する水素原子を1分子中に少なくとも3個含有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンと白金系触媒からなる縮合反応硬化型シリコーンゴム組成物を水自体もしくは界面活性剤を含む水の中に入れ、該水自体もしくは界面活性剤を含む水を攪拌することにより、前記シリコーンゴム組成物を粒状に分散させ、加熱するかそのまま放置して硬化させることによって得られる。尚、本発明においては、シリコーンゴム粉状物の硬化度合は特に限定されず、完全に硬化したものから部分的に硬化したものまで含む。

【0010】本発明の製造方法に使用される(B)成分の金属酸化物ゾルは、本発明のシリコーンゴム粉状物に分散性、潤滑性を付与する成分であり、例えば、酸化ケイ素ゾル、酸化チタンゾル、酸化アルミゾル、酸化ジルコニアゾル、酸化アンチモンゾル等が例示される。この(B)成分の配合量は(A)成分と(B)成分からなる混合物を形成させるのに際して均一混合物すなわち均一な水分散液が得られる量であり、(A)成分の表面を被覆するのに十分な量であればよく特に限定されないが、好ましくは(A)成分100重量部に対し、0.1~100重量部であり、さらに好ましくは1~50重量部である。かかるシリコーンゴム粉状物の粒子径は平均粒子径が0.1~200 $\mu$ mであり、さらに好ましくは0.5~80 $\mu$ mである。これは平均粒子径が0.1 $\mu$ m未満になると金属酸化物が均一に表面被覆せず、それ自体が造粒するからである。また、シリコーンゴム粉状物の水分散液を前記(1)または(2)のような方法で製造するに際して、(B)成分の添加配合後の混合物の形態を考慮し、予め水の量、シリコーンゴム粉状物の量、乳化剤の量等を計算し調節しておくことが有利である。

【0011】本発明の製造方法においては、上記のような(A)成分と(B)成分の混合物から水を除去するのであるが、この水の除去方法は従来周知の熱風循環式オープン、スプレードライヤー等の加熱乾燥機を使用し容易に除去できる。以上のような本発明のシリコーンゴム粉状物は、それ自体が潤滑性に優れ、特に各種有機樹脂に対して分散性に優れるので、例えば、有機樹脂の物理特性改質用添加剤として有用である。

【0012】

【実施例】以下、実施例および参考例をあげて本発明を説明する。実施例中、「部」とあるのは「重量部」を意味する。

【0013】

【参考例1】分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された粘度500センチポイズのジメチルポリシロキサン(ビニル基含有量0.5重量%)100部、分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖された粘度10センチポイズのメチルヒドロジェンポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量1.5重量%)3部、塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液(白金含有量3重量%)0.3部を混合し、同時に非イオン系界面活性剤3部と水400部からなる混合液を加えて均一に混合し、シリコーンゴム組成物の水分散液を得た。次いで、この混合物を80℃の水中に投入し、攪拌することにより、シリコーンゴム粉状物の水分散液を得た。このシリコーンゴム粉状物の平均粒子径は4 $\mu$ mであった。

【0014】

【実施例1】参考例1で得られたシリコーンゴム粉状物の水分散液100部と酸化ケイ素ゾル〔触媒化成工業(株)製、商品名"コロイダルシリカ Cataloid-s"、固形分濃度20重量%、平均粒子径0.01~0.02 $\mu$ m〕5部を均一に混合した。次いでこの混合物を直径2m、高さ4mのスプレードライヤー中に回転ノズルを使用して噴霧させ、シリコーンゴム粉状物の硬化を完結させると同時に水分を除去した。その時の条件は吐出量10Kg/時間、熱風温度140℃であった。得られた硬化物をサイクロンで捕集し、シリコーンゴムの粉状物を得た。この粒状物を走査型電子顕微鏡により観察したところ、この粉状物は球状の気泡のない均一性に富んだものであり、その表面が酸化ケイ素の微粒子で被覆されたシリコーンゴム粉状物であった。次に、このシリコーンゴム粉状物に荷重を加えて二次凝集性を嵩密度より測定した。嵩密度はJIS K 5101に規定する嵩の測定方法に準じて測定した。凝集性の評価は100ccのビーカーに50ccのシリコーンゴム粉状物を入れ、上から5gの荷重をかけた。そしてそのまま2日間放置した。しかる後、その嵩密度を測定した。また、このシリコーンゴム粉状物をフタル酸樹脂からなる塗料〔日本ペイント(株)製、商品名鉄板用ナンバーワン〕に5%添加してアルミパネルに塗膜厚さ50 $\mu$ mになるように塗布し、塗布面の粒径分布を調べた。これらの結果を後記する表1に示した。

【0015】

【実施例2】参考例1で得られたシリコーンゴム粉状物の水分散液100部に酸化チタンゾル〔触媒化成工業(株)製、固形分濃度10重量%、平均粒子径0.01 $\mu$ m〕10部を均一に混合した。次いでこの混合物から

実施例1と同様にして水を除去したところ、表面が酸化チタン微粒子で覆われたシリコーンゴム粉状物が得られた。次に、このシリコーンゴム粉状物の二次凝集性と塗布面の粒径分布を実施例1と同様にして調べた。これらの結果を後記する表1に示した。

#### 【0016】

【実施例3】参考例1で得られたシリコーンゴム粉状物の水分散液100部に酸化アルミゾル〔触媒化成工業(株)製、固形分濃度7重量%、平均粒子径0.1 $\mu$ m $\times$ 0.011 $\phi$ (繊維状) $\mu$ m〕16部を均一に混合した。次いでこの混合物から実施例1と同様にして水を除去したところ、表面が酸化アルミニウム微粒子で覆われたシリコーンゴム粉状物が得られた。次に、このシリコーンゴム粉状物の二次凝集性と塗布面の粒径分布を実施例1と同様にして調べた。これらの結果を後記する表1に示した。

#### 【0017】

【実施例4】分子鎖両末端がシラノール基で封鎖された粘度100センチポイズのジメチルポリシロキサン(シラノール基含有量1.3重量%)97部、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン3部および粘度10センチストークスの両末端トリメチルシロキシ封鎖のメチルハイドロジェンポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子含有量1.5重量%)5部、湿式シリカ5部、ジブチル錫ジオクトエート1.0部を混合し、同時に非イオン系界面活性剤8部と水300部からなる混合液を加えて均一に混合し、シリコーンゴム組成物の水分散液を得た。次いで、この水分散液を常温にて10時間放置

し、シリコーンゴム粉状物の水分散液を得た。この水分散液100部に酸化ケイ素ゾル〔触媒化成工業(株)製、固形分濃度20重量%〕5部を均一に混合し、次いでこの混合物から実施例1と同様にして水を除去したところ、表面が酸化ケイ素微粒子で覆われた平均粒子径3 $\mu$ mシリコーンゴム粉状物が得られた。このシリコーンゴム粉状物の二次凝集性と塗布面の粒径分布を実施例1と同様にして調べた。これらの結果を後記する表1に示した。比較のため、上記においてシリコーン粉状物の水分散液と酸化ケイ素ゾルの混合物の代わりに参考例1で得られたシリコーンゴム粉状物の水分散液そのものを使用した以外は前記と同様にして、水を除去してシリコーンゴム粉状物を得た。また、参考例1で得られたシリコーンゴム粉状物の水分散液に比表面積200m<sup>2</sup>/gの乾式法シリカ〔日本アエロジル(株)製、商品名アエロジル200〕を1重量%となる量を添加して混合した。次にこの混合物から実施例1と同様にして水を除去し、シリコーンゴム粉状物を得た。このシリコーンゴム粉状物の二次凝集性と塗布面の粒径分布を実施例1と同様にして調べた。これらの結果を比較例1、比較例2として表1に併記した。

#### 【0018】

【実施例5】実施例1～4、比較例1～2で得られたシリコーンゴム粉状物5gを各々シクロヘキサノン95g添加し、混合してシリコーンゴム粉状物のシクロヘキサノンへの分散性を調べた。これらの結果を表2に示した。

#### 【表1】

表1

|                                       | 実 施 例     |          |          |          | 比 較 例     |           |
|---------------------------------------|-----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
|                                       | 1         | 2        | 3        | 4        | 1         | 2         |
| 製造直後の嵩密度<br>(g/cc)                    | 0.21      | 0.20     | 0.20     | 0.12     | 0.20      | 0.20      |
| 二日後の嵩密度<br>(g/cc)                     | 0.21      | 0.21     | 0.20     | 0.12     | 0.22      | 0.23      |
| 塗料塗布面の<br>100 $\mu$ m以上の<br>凝集物の割合(%) | 20%<br>以下 | 5%<br>以下 | 5%<br>以下 | 5%<br>以下 | 30%<br>以下 | 50%<br>以下 |

【表2】

表2

|         | 実 施 例 |   |   |   | 比 較 例 |   |
|---------|-------|---|---|---|-------|---|
|         | 1     | 2 | 3 | 4 | 1     | 2 |
| 分散性(目視) | ◎     | ○ | ◎ | ◎ | △     | △ |

◎・・・非常に良好    ○・・・良好    △・・・不良

×・・・分散しなかった

【0019】

【発明の効果】本発明のシリコンゴム粉状物は、平均粒子径  $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$  のシリコンゴム粉状物の表面が金属酸化物微粒子により被覆されているシリコンゴム粉状物であるので、嵩密度の変化が少なく二次凝集

が抑えられ、分散性、潤滑性に優れるという特徴を有する。また、その製造方法は、このようなシリコンゴム粉状物を生産性よく製造することができるという特徴を有する。

【手続補正書】

【提出日】平成3年7月5日

【補正方法】変更

【手続補正1】

【補正内容】

【補正対象書類名】明細書

【表1】

【補正対象項目名】表1

表1

|  | 実 施 例     |          |          |          | 比 較 例     |           |
|--|-----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
|  | 1         | 2        | 3        | 4        | 1         | 2         |
| 製造直後の嵩密度<br>( $\text{g/cc}$ )                | 0.21      | 0.20     | 0.20     | 0.12     | 0.20      | 0.20      |
| 二日後の嵩密度<br>( $\text{g/cc}$ )                 | 0.21      | 0.21     | 0.20     | 0.12     | 0.22      | 0.23      |
| 塗料塗布面の<br>$100 \mu\text{m}$ 以上の<br>凝集物の割合(%) | 20%<br>以下 | 5%<br>以下 | 5%<br>以下 | 5%<br>以下 | 30%<br>以上 | 50%<br>以上 |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**